Münster i/W. 1934. Nº 44 Phil. Diss.

Physik

Über Adsorption von Gasen an Natriumnitrat

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der hohen
Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen.

Vorgelegt von

Hans Berthold Scharwächter
aus Elberfeld.

Münster i. Westf. 1934

Druck: Heinrich Buschmann, Münster i. Westf., Drubbel 17/18

Tag der mündlichen Prüfung: 3. November 1933

Dekan: Herr Prof. Dr. A. Eitel
Referent: Herr Priv. Doz. Dr. F. Durau
Korreferent: Herr Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547224_0011

§ 1. Einleitung.

Um zu entscheiden, ob die Aufnahme von Gasen durch feste Körper eine Adsorption, Absorption oder Chemosorption ist, sind die Adsorbentien unter einwandfreien Versuchsbedingungen herzustellen. Auf diese Notwendigkeit ist in einer Reihe von Abhandlungen [1]) hingewiesen und durch Beispiele belegt worden. Selbst bei einem Salz wie Natriumchlorid ist bei der Herstellung der Oberflächen für Adsorptionsmessungen auf eine einwandfreie Beschaffenheit Wert zu legen, wie es aus einem Vergleich einer Untersuchung von J. B. M. Herbert [2]) mit eigenen Messungen folgt. Herbert pulvert gereinigtes, in einer Porzellanschale an der Luft geschmolzenes Kochsalz in einem Achatmörser und entgast es bei einer Temperatur von 500°, bis sich eine zusammenhängende poröse Masse bildete. An dieser so hergestellten Salzoberfläche beobachtet er eine dauernde, selbst nach einem Monat nicht beendete Aufnahme von SO_2 und NH_3. Im Gegensatz dazu haben eigene Versuche an unter Stickstoff hergestellten NaCl-Oberflächen diesen zeitlichen Effekt bei der Aufnahme von NH_3 nicht bestätigen können, während die Aufnahme von SO_2 durch ein unter Stickstoff hergestelltes NaCl-Pulver schon nach einigen Tagen nicht mehr meßbar ist (vergl. S. 28). Welche Rolle bei den Messungen von Herbert, wenn man von der Herstellungsmethode des Pulvers absieht, das Wasser spielt, muß dahin gestellt bleiben. Es ist möglich, daß das durch die Salzoberfläche aufgenommene Wasser erst bei bedeutend höheren Temperaturen als 500° frei wird und durch sein Vorhandensein die Adsorptionsmessungen verfälscht.

An ein einwandfreies Adsorbens muß man die Forderung stellen, daß es aus einem in physikalischer und chemischer Hinsicht definierten Stoff besteht, im Innern und an der Oberfläche keine festen und gasförmigen Verunreinigungen enthält und eine Oberfläche von einwandfreier Beschaffenheit besitzt. Welche Gesichtspunkte bei der Verwendung eines Adsorbens berücksichtigt werden müssen, ist an anderer Stelle [3]) dargelegt worden. Die Frage nach der Art der Gasbindung an Salzen wird selten eingehend behandelt, da meistens angenommen wird, daß die Gase von diesen Stoffen rein adsorbiert

---

[1]) F. Durau u. C. H. Teckentrup. Ann. d. Phys. (5) 12. 927. 1932. A. Raters. Dissertation Münster.
F. Durau u. H. Franßen. Z. f. Phys. 89. 757. 1934.

[2]) J. B. M. Herbert. Trans. Farad. Soc. 26. 118. 1930.

[3]) A. Horn. Dissertation Münster.

werden [4]). Welche verwickelten Verhältnisse bei Salzen vorhanden sein können, wird sich aus der vorliegenden Untersuchung ergeben.

Vom Natriumchlorid werden die Gase H_2, N_2, O_2, CO, CO_2, NO, N_2O, CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 rein adsorbiert [5]), während beim SO_2 eine schwache Chemosorption hinzukommt [6]), die in dieser Abhandlung gleichfalls gefunden werden konnte. $KMnO_4$ [7]) adsorbiert N_2 rein, wogegen H_2, CO_2, CO und SO_2 chemosorbiert werden. Beim O_2 war die adsorbierte Menge nicht meßbar. Am zersetzten $KMnO_4$ [8]) wird eine ausgeprägte Chemosorption bei den Gasen O_2, CO_2 und CO, eine schwache Chemosorption bei CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 und eine reine Adsorption bei N_2 gefunden. Gegen eine einwandfreie Beschaffenheit der beiden letzten Adsorbentien können berechtigte Einwände gemacht werden. Da das $KMnO_4$ wegen seiner Zersetzlichkeit beim Erhitzen bei Zimmertemperatur entgast wurde, bestand die Gefahr, daß Wasserdampf auf der Oberfläche verblieb und die Adsorptionsmessungen verfälschte. Das zersetzte $KMnO_4$, das durch Erhitzen unter dauerndem Abpumpen der Gase gewonnen wurde, ist kein einheitlicher und definierter Stoff, so daß es schwierig sein wird, sich ein Bild vom Zustandekommen der chemosorbierten Verbindungen, die selbst bei CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 sich bilden, zu machen. Ausgedehnte Untersuchungen der Bindung von Jod, Nitrophenol usw. an vakuumdestillierten CaF_2-, $BaCl_2$- und BaF_2-Salzen hat de Boer [9]) angestellt.

Ein Ziel dieser Abhandlung bestand in der Feststellung, ob beim $NaNO_3$ ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei dem schon untersuchten NaCl. Wie weiter unten gezeigt wird, beeinflußt die Zersetzlichkeit des Salzes die Adsorptionsmessungen, so daß auf eine Wiedergabe von Einzelheiten und eine ausführliche Diskussion verzichtet wird. Weiter unten und an anderer Stelle [10]) wird dargelegt werden, daß die Beobachtungen nicht durch Meßfehler verfälscht sind. Die kurze Wiedergabe des Beobachtungsmaterials verfolgt gleichzeitig den Zweck, darzulegen, mit welcher Sorgfalt man Adsorbentien auszuwählen und Oberflächen von einwandfreier Beschaffenheit herzustellen hat, um zu vermeiden, daß die reine Adsorption durch andere Faktoren verdeckt und verfälscht wird. In dieser Hinsicht genügen die gewöhnlich benutzten Adsorbentien Kohle, Kieselsäuregel, reduzierte und ausgefällte Metallpulver, Metalloxyde und Glas vielfach den oben angeführten Forderungen nicht.

§ 2. Entgasung und Herstellung des Adsorptionpulvers.

Das als pro analysi bezogene Salz wurde in doppelt destilliertem Wasser gelöst, mehrmals durch Glaswolle, die in einem Trichterhals zusammengepreßt und durch Hindurchlaufenlassen großer Wassermengen gereinigt worden war, hindurchfiltriert, um den in der Lösung

[4]) J. W. McBain. The Sorption of Gases and Vapours by Solids. London 1932.
[5]) F. Durau. Ann. d. Phys. 87. 307. 1928.
[6]) F. Durau u. V. Schratz. Z. phys. Chem. A. 159. 115. 1932.
[7]) F. Durau. Z. phys. Chemie. A. 156. 195. 1931.
[8]) F. Durau. Z. phys. Chem. A. 156. 210. 1931.
[9]) J. H. de Boer. Z. f. phys. Chem. B. 14. 149. 1931 und weitere in derselben Ztschr. erschienene Abhdlg.
[10]) A. Raters. Dissertation Münster.

befindlichen Staub zu beseitigen und wiederholt umkristallisiert, um Fremdsalze und chemosorbierte Verbindungen, bei deren Zersetzung Gase frei werden, möglichst weitgehend zu entfernen. Mit einer Apparatur, die gemeinsam mit Herrn A. Horn ausgearbeitet wurde, wurde die Lösung evakuiert, im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum geschmolzen, ohne daß das Salz zwischen Eindampfen und Schmelzen mit der Luft in Berührung kam. Diese Methode ist ausgearbeitet worden, weil Salze durch einfaches Schmelzen im Hochvakuum nicht gasfrei erhalten werden können. $NaNO_3$ wurde als Adsorbens gewählt, weil die eben erwähnte Methode umso leichter anwendbar ist, je löslicher ein Salz ist und je tiefer der Schmelzpunkt liegt.

Möglichst große Kristallstücke, die durch Zerschlagen des Salzblockes erhalten wurden, wurden im Gesamtgewicht von 1750 g in zwei Durobaxrohre gefüllt und abermals an einer Entgasungsapparatur geschmolzen [11]), wobei 12,54 ccm Gas aufgefangen wurden. Beim Einleiten dieser Gasmenge aus einer trockenen in eine feuchte Bürette trat eine Kontraktion von 3,4% auf, während der Rest des Gases aus 51,8% CO_2, 13,9% O_2, 1,3% CO und 29,5% N_2 als Restgas bestand. An Wasser wurden trotz der Verwendung großer $NaNO_3$-Stücke 0,1237 g festgestellt. Darin liegt ein Hinweis, daß das Adsorptionspulver nicht mit der Luft in Berührung kommen darf. Aus der beim abermaligen Schmelzen frei werdenden Gasmenge müssen wir schließen, daß durch das Eindampfen und anschließende Schmelzen im Vakuum es nicht gelungen ist, ein gasfreies Salz zu erhalten. Die Frage, wie diese Gasabgabe zustande kommt ist schwer zu beantworten. Der auffällig große CO_2-Gehalt, der bei der Entgasung von Metallen gleichfalls gefunden wird, kann durch Zerfall von chemosorbierten CO_2-enthaltenden Verbindungen, durch die schwer entfernbaren staubförmigen Verunreinigungen, durch die Wechselwirkung zwischen den Glaswänden und dem Salz oder aus dem Glase selbst herrühren. Ein Teil der freiwerdenden Gase rührt von einer Zersetzung des Salzes her, die schon bei Zimmertemperatur stattfindet und bei einer zu hohen Temperatursteigerung über den Schmelzpunkt hinaus sehr stark einsetzt. Für die Zersetzlichkeit des $NaNO_3$ spricht der N_2-Gehalt und die Beobachtung, daß selbst nach stundenlangem Entgasen bei einer Temperatur von 320° C ein kleinerer Druck als 0,0011 mm Hg nicht gemessen werden konnte. Es wurde deshalb das Ziel verfolgt, durch wiederholtes Umschmelzen ein möglichst gasfreies Salz zu erhalten.

Das abermals geschmolzene Salz wurde aus dem mit vollständig reinem und getrockneten Stickstoff gefüllten Durobaxrohr unter Stickstoff in eine gleichfalls N_2 enthaltende Mahlapparatur gebracht [12]), zu Pulver zermahlen, in einem mit N_2 gefüllten Kolben aufgefangen und gut durchmischt um ein homogenes Pulver zu erhalten und anschließend in das Adsorptionsgefäß gefüllt. Da es in der Zwischenzeit gelungen ist, die Herstellung von Adsorptionspulvern aus Salzen wesentlich zu verbessern, wird von einer Wiedergabe der vielen Einzelheiten abgesehen. Der Nachweis dafür, daß das Adsorptionspulver bei der Herstellung nicht mit der Luft in Berührung gekommen ist, ergab der folgende Versuch. Würde das entgaste $NaNO_3$ im Innern und an

[11]) F. Durau, Ann. d. Phys. 87. 307. 1928.
[12]) F. Durau u. V. Schratz, Z. f. phys. Chem. A. 159. 115. 1932.

der Oberfläche keine Gase enthalten, so dürfte keine Gasabgabe erfolgen, falls man das unter N_2 hergestellte Adsorptionspulver im Hochvakuum schmelzen würde. Nach den bei den vorhergehenden Schmelzversuchen gemachten Beobachtungen, war dieses jedoch nicht zu erwarten. 117 g Natriumnitrat gaben 5,35 ccm Gas frei, das zu 58,9% aus CO_2, 6,7% aus O_2, 0,9% aus CO und 28,1% aus N_2 als Restgas bestand, während eine Kontraktion von 5,4% beim Einleiten des freigewordenen Gases aus der trockenen in die feuchte Bürette beobachtet wurde. Die im Verhältnis zu dem oben erwähnten Versuch freigewordene größere Gasmenge ist auf eine starke Zersetzung infolge Ueberhitzung auf eine höhere Temperatur als die Schmelztemperatur zurückzuführen. Da bei diesem Versuch die abgegebene H_2O-Menge 0,0006 g betrug, sehr wahrscheinlich von den Glaswänden herrührt und infolge der Art der Versuchsführung innerhalb der Meßfehler liegt, kann man den wichtigen Schluß ziehen, daß die Oberfläche des Pulvers nicht mit der Luft in Berührung gekommen ist.

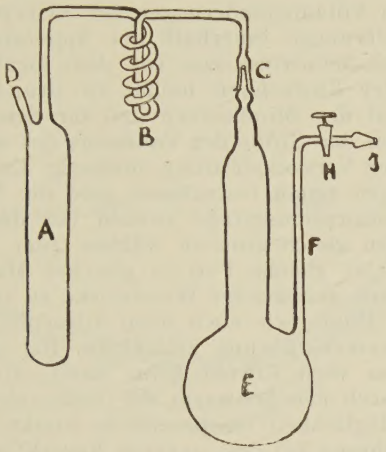
§ 3. Versuchsapparatur.

Die bereits beschriebene Versuchsapparatur [13]) wurde darin abgeändert, daß an den Hahn H_1 der Meßvorrichtung B der Figur 1 der zitierten Abhandlung das in der Figur 1 der vorliegenden Abhandlung gezeichnete Adsorptionsgefäß, das aus dem Gefäß A und der Glasfeder B besteht, mittels des Schliffes C angesetzt wird. Durch den offenen Ansatz D des Rohres A wird das Adsorptionspulver unter Stickstoff in das Gefäß hineingebracht, während durch den Schliff C reiner und getrockneter Stickstoff hineingeblasen wird. Nach dem Füllen wird das Rohr D unter herausströmendem Stickstoff abgeschmolzen. Die Glasfeder B diente zum Ausgleich der Spannungen und als Ausfrierfalle für die Fett- und Quecksilberdämpfe, da Adsorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen geplant waren, jedoch aufgeschoben werden mußten, da das Volumen des Adsorptionsgefäßes wegen des offenen Glasrohres D nicht auskalibriert werden konnte und erst nach der Abschmelzung des Glasrohres D und nach den Adsorptionsmessungen bestimmt wurde und die Gefahr zu groß war, daß die im Temperaturbereich von 5^0—35^0 ausgeführten Adsorptionsmessungen beim Zerbrechen des Adsorptionsgefäßes vergeblich gewesen wären. Das nachträgliche Auskalibrieren kann vermieden werden, indem an das Glasrohr D ein Schliff angesetzt wird, der durch einen Gegenschliff verschlossen wird. Das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes wird nach einer früher beschriebenen [14]) Methode bestimmt und nach dem Einfüllen des Adsorptionspulvers eine Adsorptionsisotherme mit N_2 aufgenommen, da das tote Volumen in dem Adsorptionsgefäß berechnet werden kann. Anschließend wird der Schliff unter ausströmendem Stickstoff abgeschmolzen und abermals eine N_2-Adsorptionsisotherme aufgenommen. Da die Annahme gemacht werden kann, daß die adsorbierte N_2-Menge bei beiden Versuchen die gleiche ist, so läßt sich die Größe des toten Raumes des mit Pulver gefüllten Adsorptionsgefäßes nach der Abschmelzung des Schliffes berechnen und, falls man die anschließend beschriebene Methode anwendet, am Schluß der Versuche nachprüfen.

[13]) F. Durau u. V. Schratz. Z. f. phys. Chem. A. 159. 115. 1932.
[14]) F. Durau. Ann. d. Phys. 87. 307. 1928.

Um nach den Adsorptionsmessungen das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes zu bestimmen, wurde das Salz mit Hilfe der in Figur 1 gezeichneten Vorrichtung aus dem Adsorptionsgefäß entfernt.

Figur 1.



Apparatur zur Entleerung des Adsorptionsgefäßes.

Das Adsorptionsgefäß A und der Kolben E wurden mittels des Schliffes C aneinandergesetzt und durch zahlreiche Gummibänder fest auf einem Brett montiert, wobei geringe Spannungen durch die Glasfeder B ausgeglichen wurden. In den Kolben E wurde eine solche Wassermenge hineingebracht, daß das Adsorptionsgefäß nur zum Teil gefüllt war und dann durch eine entsprechende Stellung des Adsorptionsgefäßes und des Kolbens und durch Evakuieren und Lufteinlassen über das Glasrohr F, den Hahn H und den Schliff J das Salz aus dem Adsorptionsgefäß gelöst. Nach Ansetzen des gereinigten und getrockneten Adsorptionsgefäßes an die Adsorptionsapparatur konnte das Volumen nach der oben angegebenen Methode bestimmt werden. Das Adsorptionsgefäß und die Meßvorrichtung befanden sich vollständig in einem Thermostaten, so daß die Adsorptionsmessungen in dem Temperaturbereich von 5^0—35^0 exakt vorgenommen werden konnten. Zur Widerlegung des Einwandes, daß die mitunter recht eigenartigen und nicht leicht zu erklärenden Versuchsergebnisse auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können, soll angeführt werden, daß das größte bzw. kleinste tote Volumen der Versuchsapparatur 139,032 ccm bzw. 191,994 ccm betrug, so daß bei einer fehlerhaften Druckablesung von 0,2 mm Hg Gasmengen auf 0,034 bzw. 0,047 ccm genau bestimmt werden konnten. Aus der Lage der Meßpunkte bei den Adsorptionsisothermen ergab sich derselbe Wert.

§ 4. Blindversuche.

Bei der Untersuchung der Adsorption der Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 am Natriumchlorid hat Durau [15]) statt des üblichen gegen die Drucksache konkaven Verlaufs einen konvexen Verlauf

[15]) F. Durau. Ann. d. Phys. 87. 307. 1928.

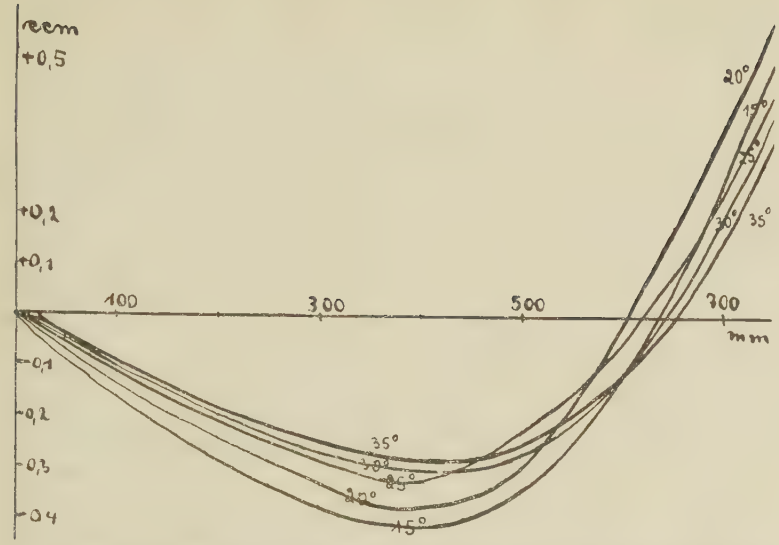
gefunden. Die weitere Untersuchung dieser Beobachtung führte zu einem Ausbau [16]) der volumenometrischen Adsorptionsmeßmethode. Durch Aufnahme von Blindversuchen, d. h. von Adsorptionsversuchen, bei denen im Adsorptionsgefäß kein Adsorbens vorhanden ist, wird der Einfluß der Adsorption der Gase an den Glaswänden, ihre Löslichkeit im Fett, der Volumenänderungen der Adsorptionsapparatur infolge der Druckänderungen innerhalb der Apparatur und vor allem der Abweichung der benutzten Gase von dem idealen Gasgesetz, das den Rechnungen der Einfachheit halber zu Grunde gelegt ist, vermieden. Der Verlauf der Blindkurven und ihr Schnittpunkt mit der Druckachse sind von der Größe des Volumens des Adsorptionsgefäßes und von der Art der Versuchsführung abhängig. Um den Verlauf der Adsorptionsmessungen genau festzulegen, sind die Volumina und die Oberflächen der Adsorptionsgefäße sowohl bei den Blind- als den Adsorptionsversuchen gleich groß zu wählen, zum Fetten der Hähne und Schliffe stets das gleiche Fett in gleicher Menge zu benutzen, Adsorptionsgefäße von genügender Wandstärke zu verwenden und vor allem sowohl beim Blind- wie auch beim Adsorptionsversuch auf die gleiche Art der Versuchsführung zu achten. Bei dem angenäherten Korrektionsverfahren wird sowohl beim Blind- als auch beim Adsorptionsversuch durch den Schwarm der Meßpunkte eine Kurve gelegt, wobei nach Möglichkeit entsprechende Punkte miteinander verbunden werden, während bei dem exakten Korrektionsverfahren jeder Meßpunkt der gemessenen Adsorptionsisothermen durch den entsprechenden Meßpunkt des Blindversuches korrigiert wird. Beide Verfahren sind in dieser Abhandlung benutzt worden. Aus den Figuren 8 und 9, in denen das exakte Korrektionsverfahren dargelegt ist, geht die Notwendigkeit der Korrektion hervor. Die Schlußfolgerungen, die von A. Raters [16]) ausführlich dargelegt sind, konnten durch die in dieser Abhandlung aufgenommenen Blindkurven bestätigt werden.

In der vorliegenden Abhandlung wurde die Temperaturabhängigkeit der Blindkurven untersucht, um die in dem Temperaturbereich von 5^0—35^0 gemessenen Adsorptionsisothermen zu korrigieren. Ein endgültiger Schluß läßt sich über die Temperaturabhängigkeit der Blindkurven nicht ziehen. In Figur 2 sind die C_3H_8-Blindversuche dargestellt.

Ein Grund, daß sich bei diesem Gase kein systematischer Gang in der Temperaturabhängigkeit zeigt, ist darin zu erblicken, daß die Art der Versuchsführung bei den einzelnen Blindkurven nicht die gleiche war. Dieses durfte in der vorliegenden Abhandlung nicht eingehalten werden, da die Versuchsführung bei den Blindversuchen durch die bei den Adsorptionsversuchen vorgeschrieben war. Bei den Adsorptionsmessungen muß der Meßpunkt der gemessenen Adsorptionsisothermen durch den Meßpunkt des entsprechenden Blindversuches korrigiert werden, um die zu Anfang dieses Kapitels angeführten Einflüsse auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen zu eliminieren. Ein weiterer Grund, daß sich die Blindkurven bei den verschiedenen Temperaturen schneiden, besteht darin, daß die Meßpunkte einer Meßserie ihre Lage infolge der Abweichung des Gases vom idealen Gasgesetz [17]) in systematischer Weise ändern und die Streuungsbereiche der Meßpunkte, die

[16]) A. Raters. Dissertation Münster.
[17]) A. Raters. Dissertation Münster.

Figur 2.



C_3H_8-Blindversuche bei den Temperaturen 15°, 20°, 25°, 30° und 35°.

durch Meßfehler entstehen, bei den verschiedenen Temperaturen einander überdecken, so daß der Verlauf der Blindkurven schwer festzulegen ist. Der Einfluß dieser Faktoren kommt umsomehr zur Geltung, je tiefer das Gas siedet. So liegen die Blindkurven bei den Gasen C_2H_2 und N_2O in einem bedeutend engeren Bereich, wobei die Meßpunkte wegen der oben angeführten Gründe praktisch in demselben Streuungsbereich liegen.

Wie der Gang eines Versuches zur Aufnahme der Blindkurven bzw. der Adsorptionsisothermen ausgeführt werden muß, ist an anderer Stelle [18]) beschrieben, ebenso, unter welchen Bedingungen die Bestimmung des Volumens des Adsorptionsgefäßes vorzunehmen ist [17]).

§ 5. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Da ein kleiner Fehler in der Bestimmung des spez. Gewichtes bei Verwendung großer Pulvermengen in der Volumenberechnung des Pulvers stark zur Geltung kommt, wurde auf die spez. Gewichtsbestimmung die größte Sorgfalt gelegt und eine früher beschriebene Methode [19]) benutzt, die den Einfluß adsorbierter und chemosorbierter Gase und ein Niederschlagen von Wasserdampf auf das Pulver vermeidet und bei der mit Schwefelsäure behandelte und destillierte Kohlenwasserstoffe als Eichflüssigkeit dienen. Die sechs Messungen für das spez. Gewicht der Eichflüssigkeit ergaben die Werte 0,7346, 0,7345, 0.7345, 0,7345, 0,7345, 0,7346, während für das spez. Gewicht des

[18]) F. Durau. Ann. d. Phys. 87. 307. 1928.
F. Durau. Z. f. phys. Chem. A. 156, 195 u. 210. 1931.
F. Durau u. V. Schratz. Z. f. phys. Chem. A. 159. 115. 1932.
[19]) F. Durau. Z. f. phys. Chem. A. 156, 195. 1932.

Salzes die Zahlen 2,2597, 2,2591, 2,2594, 2,2592, 2,2597, 2,2593 gefunden wurden, wobei die Messungen mit 6 verschiedenen Pyknometern ausgeführt wurden.

§ 6. Versuchsergebnisse am Adsorptionspulver I.

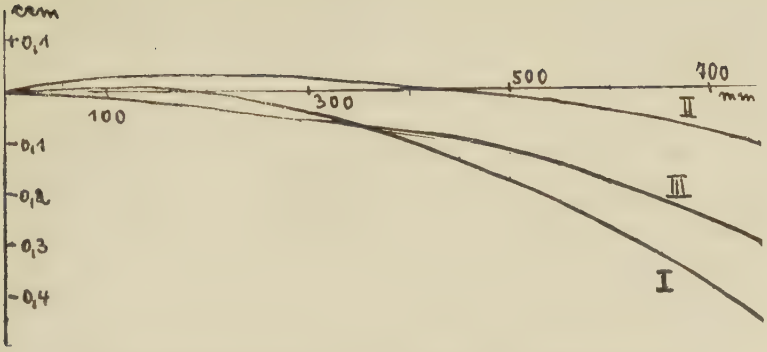
Vor Darlegung der Versuchsergebnisse soll bemerkt werden, daß das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes, das mit dem Adsorbens unter N_2 gefüllt und unter ausströmenden N_2 zugeschmolzen wurde, erst nach Aufnahme der Adsorptionsmessungen bestimmt wurde. Die nach der endgültigen Berechnung der Adsorptionsisothermen gezogenen Schlüsse — um einen vorläufigen Ueberblick über den Verlauf der Adsorptionsisothermen zu bekommen, wurde ein derartiges totes Volumen angenommen, daß Helium bei einem Druck von 760 mm Hg in einem Betrage von 0,3 ccm, reduziert auf 0° und 760 mm Hg, adsorbiert wurde — konnten durch Versuche nicht mehr nachgeprüft werden, da das Adsorptionspulver vor der Bestimmung des Volumens des leeren Adsorptionsgefäßes durch Auflösung entfernt werden mußte.

a) Versuche He, C_3H_8 und CH_3Cl.

Nach einem 4 Tage langen Entgasen wurde für die Heliumadsorptionsisotherme der in Figur 3 als Kurve I dargestellte Verlauf gefunden, der nach Beschreibung weiterer Messungen diskutiert wird. Um die Frage zu entscheiden, ob sich die Oberflächenbeschaffenheit mit der Zeit ändert, bedingt etwa dadurch, daß die durch die Art der Herstellung des Pulvers erzeugten Kristallgitterstörungen verschwinden und damit die adsorbierte Menge sich in ihrem Betrage ändert, wurden an einem Tage zwei Adsorptionsisothermen mit C_3H_8 bei 20° aufgenommen, während eine dritte 3 Wochen später durchgeführt wurde, ohne daß in der Zwischenzeit Messungen erfolgten. Zieht man noch zwei weitere C_3H_8-Adsorptionsisothermen bei 20°, die zwischen und am Schluß der in dem Temperaturbereich von 5°—35° aufgenommenen 8 C_3H_8-Adsorptionsisothermen angestellt worden sind, in Betracht, so verlaufen diese 5 Adsorptionsisothermen umso tiefer, je später sie aufgenommen worden sind, so daß eine Alterung der Oberfläche vorhanden zu sein scheint. Die Aenderung in der adsorbierten Menge selbst bei Vergleich der ersten mit der fünften Kurve übertrifft nur wenig die Versuchsfehler. Nach den elf aufgenommenen Adsorptionsisothermen liegt, falls die Rückkurven der gemessenen Adsorptionsisothermen durch die Blindkurven korrigiert werden, beim C_3H_8 eine reine Adsorption vor.

Der anschließend ausgeführte und in Figur 3 als Kurve II dargestellte He-Versuch diente gleichfalls zur Feststellung, ob sich die Oberflächenbeschaffenheit geändert hat. Der gegenüber der Kurve I höhere Verlauf, der in der Diskussion besprochen wird, kann nicht auf eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit zurückgeführt werden, da die C_3H_8-Versuche ein entgegengesetztes Verhalten zeigen und Aenderungen der Oberflächenbeschaffenheit bei der Adsorption der tiefsiedenden Gase nur wenig zur Geltung kommen.

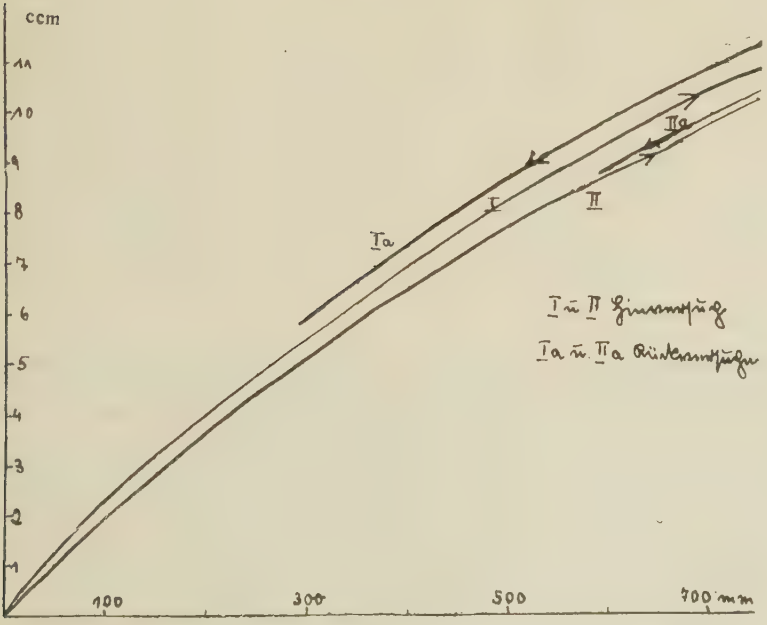
Figur 3.



He-Adsorptionsisothermen bei 20° an $NaIVO_3$-Pulver I.

Anschließend wurden Adsorptionsisothermen mit CH_3Cl in Hinblick auf sein Dipolomeent im Gegensatz zu dem vorher untersuchten dipollosen C_3H_8 angestellt, die unerwarteter Weise auf eine Chemosorption dieses Gases durch das $NaNO_3$-Pulver hinwiesen. Die beiden zuerst aufgenommenen in Figur 4 gezeichneten Isothermen zeigen, wie leicht eine Chemosorption übersehen werden kann.

Figur 4.



GH_3Cl Adsorptionsversuch bei 20° am $NaNO_3$-Pulver I.

Obwohl die Kurve I der Figur den regelmäßigen Verlauf einer Adsorptionsisothermen besitzt, folgt aus dem Verlauf der Rückkurve (mit Ia bezeichnet), aus der dauernden Gasaufnahme (wenigstens bei steigendem Druck) und aus dem tieferen Verlauf der darauf wiederholten Isothermen (Kurve II), daß sich der Adsorption eine Chemosorption überlagert. Jedoch zerfallen die chemosorbierten Verbindungen schon beim Rückversuch, da die nach 20 Stunden wiederholten Messungen eine Gasabgabe anzeigten, die besonders bei Drucken unterhalb 1 mm Hg ausgeprägt war. Aus dem tieferen Verlauf der zweiten Isothermen läßt sich aber schließen, daß ein Teil der chemosorbierten Verbindungen selbst im Hochvakuum bei Zimmertemperatur beständig ist.

Wegen der Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des Pulvers durch die Chemosorption mußte für exakte Adsorptionsmessungen ein neues Pulver verwandt werden. Da die Herstellung eines einwandfreien Adsorptionspulvers zeitraubend ist, wurde die Art der Gasbindung einer Anzahl von Gasen an diesem verdorbenen Pulver untersucht um zu vermeiden, daß das neue Pulver abermals durch eine Chemosorption verdorben wurde. Dabei sollte gleichzeitig die Frage behandelt werden, in welcher Weise die Adsorption durch Aenderungen der Oberflächenbeschaffenheit infolge Chemosorption beeinflußt wird. Bei der Untersuchung der Adsorption muß man berücksichtigen, daß die Messungen an Oberflächen, an denen Chemosorptionen stattgefunden haben, zu ganz anderen Ergebnissen führen wie an einwandfreien Oberflächen. Mit chemosorbierten Verbindungen bedeckte Eisenoberflächen gingen mit Gasen eine Reaktion ein, die an einwandfreien Eisenoberflächen rein adsorbiert wurden [20]).

Da aus den beiden in Figur 4 dargestellten CH_3Cl-Versuchen sich schließen läßt, daß die an gewissen Stellen der Oberfläche des Salzes gebildeten Verbindungen selbst im Hochvakuum nicht zerfallen und mit jedem späteren Versuch die Adsorption gegenüber der Chemosorption immer mehr zur Geltung kommt, wurden Adsorptionsthermen bei 5^0, 10^0, 15^0, 20^0, 25^0, 30^0 und 35^0 aufgenommen, um daraus Adsorptionswärmen bei einem chemosorbierten Gas zu berechnen, da dieses Verfahren in Verbindung mit der Erforschung der Katalyse oft verwandt wird. Da bei der Aufnahme der neun CH_3Cl-Adsorptionsisothermen das Adsorbens wochenlang mit dem Gas in Berührung gestanden hat, konnte die Oberfläche infolge der Chemosorption ihre Beschaffenheit weitgehend ändern.

Um die Frage zu entscheiden, ob Aenderungen der Oberflächenbeschaffenheit auf die Adsorption einen Einfluß haben, wurden mit den schon untersuchten Gasen He und C_3H_8 nach tagelangem Evakuieren des $NaNO_3$-Pulvers die Adsorptionsisothermen bei 20^0 aufgenommen. Der in Figur 5 dargestellte C_3H_8-Versuch zeigt, daß die Adsorptionsisotherme mit jeder neuen Meßreihe tiefer als bei der vorhergehenden verläuft, bei jedem neuen Gaseinleiten zum Pulver eine Gasabgabe eintritt, wofür auch der Verlauf der Rückkurve spricht.

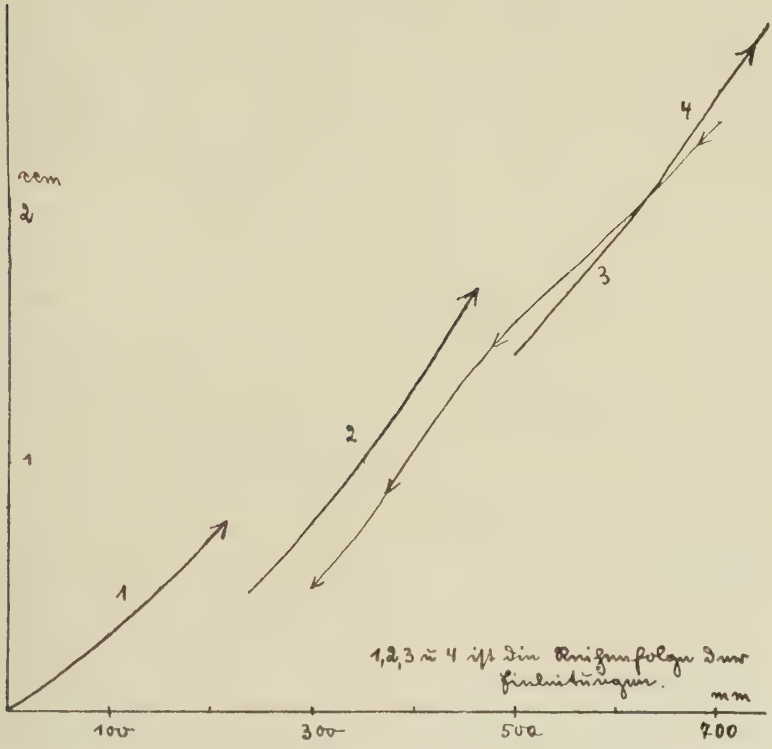
Die Gasabgabe selbst erfolgt sehr schnell; so ergeben die nach $2^1/_2$ Stunden wiederholten Messungen einer Meßserie dieselben Gleichgewichtsdrucke.

---

[20]) F. Durau u. C. H. Teckentrup. Ann. d. Phys. (5) 12. 927. 1932.

Der anschließend unternommene He-Versuch ist in Figur 3 als Kurve III gezeichnet. Sein gegenüber der Kurve II tieferer Verlauf und ebenso die Beobachtungen des C_3H_8-Versuches werden weiter unten besprochen.

Figur 5.



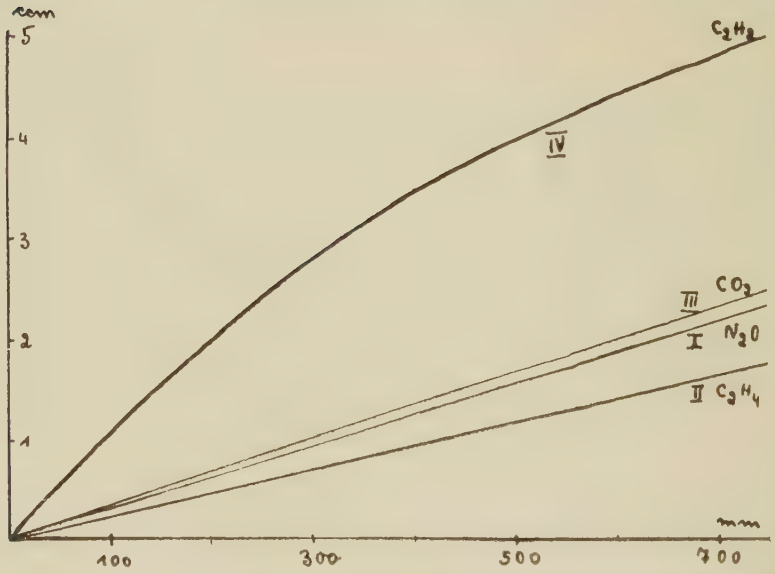
C_3H_8-Adsorptionsversuch bei 20° am $NaNO_3$-Pulver I.

b) Versuche mit Ar, N_2, CH_4, C_2H_6, H_2, CO, O_2, N_2O, C_2H_4, C_2H_2 und CO_2.

Von den mit diesen Gasen aufgenommenen Adsorptionsisothermen zeigen die Ar, CH_4 und H_2-Kurven den beim He gefundenen Verlauf. Die N_2-Kurve liegt näher an der Druckachse, während die CO-Kurve die Abszissenachse bei hohen Drucken wieder schneidet. Als beim H_2-Versuch der Rückversuch bis zu einem Druck von 180 mm Hg zurückgeführt worden war, wurde selbst nach vier Wochen nicht die geringste Druckänderung beobachtet, so daß kein Hineindiffundieren dieses Gases in das Salz stattfindet. Ein auffälliges Ergebnis liegt in der Nichtadsorbierbarkeit von O_2 vor. Der beim He, Ar, CH_4 usw. gefundene Verlauf der Adsorptionsisothermen ist hier nicht vorhanden.

Ebenso hat F. Durau [21]) keine Bindung von O_2 an $KMnO_4$ bei 18° feststellen können. Auf diese Beobachtung wird in der Diskussion eingegangen werden. Innerhalb der Meßfehler haben die Isothermen von N_2O (Fig. 6, I), C_2H_4(II) und CO_2(III) einen geradlinigen Verlauf, trotzdem die Adsorption an einer mit chemosorbierten Verbindungen bedeckten Oberfläche stattgefunden hat.

Figur 6.



N_2O-, C_2H_4-, C_2H_2- u. CO_2-Adsorptionsversuch bei 20° am $NaNO_3$-Pulver II

Bei diesen Gasen und auch beim C_2H_2(IV) können wir auf Grund des Verlaufs der Rückkurven und der Beobachtung bei der Ausbildung des Gleichgewichtdruckes auf eine reine Adsorption schließen.

c) Versuche mit C_2N_2, NO, NH_3 und SO_2.

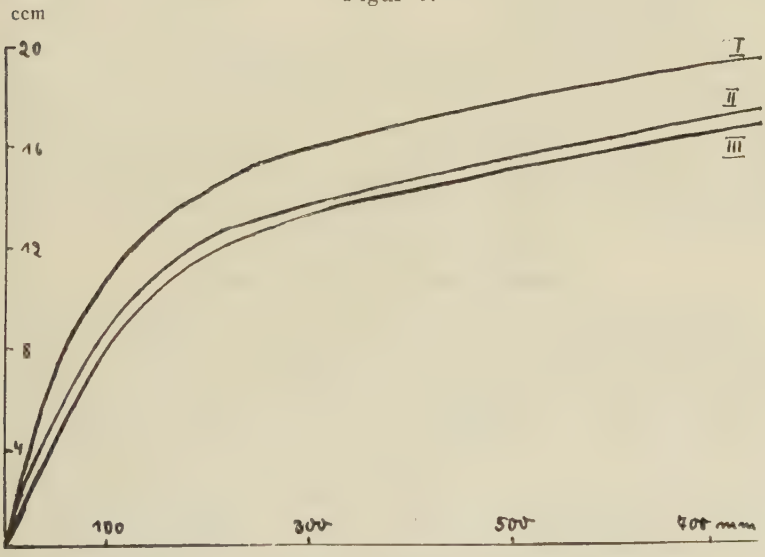
Aus der dauernden Aufnahme dieser Gase, die selbst nach Tagen nicht beendet war, aus dem Verlauf der Rückkurven, aus der langsamen Gasabgabe bei geringen Drucken und beim Evakuieren, die auf einen Zerfall von chemosorbierten Verbindungen zurückgeführt werden kann und aus dem tieferen Verlauf der 2., bzw. 3. aufgenommenen Adsorptionsisothermen, der für die Bildung von stabilen Verbindungen spricht, läßt sich auf eine Chemosorption der Gase C_2N_2, NH_3 und SO_2 schließen. Die drei hintereinander aufgenommenen Kurven mit SO_2 sind in Figur 7 (nur Hinkurven) dargestellt, aus denen zu ersehen ist, wie mit jeder später aufgenommenen Kurve die chemosorbierte SO_2-Menge gegenüber der rein adsorbierten Menge weniger wird, da

[21]) F. Durau. Z. f. phys. Chem. A. 195. 156. 1931.

die Oberfläche des Adsorbens sich allmählich mit stabilen Verbindungen bedeckt hat und diese Teile der Oberfläche für eine weitere Reaktion nicht mehr in Frage kommen.

Für die Chemosorption ist der stark gekrümmte Verlauf der Kurven mit dem steilen Anstieg bei geringen Drucken charakteristisch, da die Chemosorption bei kleineren Drucken schon stark zur Geltung kommt, während die reine Adsorption in diesem Bereich proportional mit dem Druck anwächst. So weisen die Isothermen von N_2O, CO_2 und C_2H_4 der Figur 6 innerhalb der Meßfehler einen geradlinigen Verlauf auf. Dieselben Schlüsse wie beim SO_2 lassen sich aus den Isothermen bei den Gasen C_2N_2 und NH_3 ziehen. Beim C_2N_2 wurden bei einem Druck von 750 mm Hg 15 ccm und beim NH_3 bei dem 1. Versuch über 23 ccm, bei dem 2. Versuch 19,5 ccm, reduziert auf 0^0 und 760 mm Hg gebunden.

Figur 7.



SO_2-Adsorptionsversuche bei 20^0 am $NaNO_3$-Pulver I.

Um die Frage zu entscheiden, ob die Chemosorption einmal zu Ende geht, wurde der Rückversuch der Kurve III der Figur 7 bis zu einem Druck von 350 mm zurückgeführt. Während nämlich bei dem bis zu einem Druck von 60 mm Hg zurückgeführten Rückversuch der I. Isothermen eine Gasabgabe festgestellt wurde, wurde bei dem Rückversuch der II. Isothermen in einem Druckbereich von 300 bis 500 mm eine weitere Gasaufnahme beobachtet. Die letzten Messungen des III. Rückversuches wurden nach 15 Stunden wiederholt, wobei zu

Beginn dieser Zeit 14 ccm SO_2 gebunden waren. Innerhalb der 15 Stunden war eine Reaktion vor sich gegangen, wobei die gebundene Gasmenge um 18,5 ccm zugenommen hatte. Wurde der Druck auf 355 mm Hg erhöht, so wuchs die Gasmenge um weitere 5.5 ccm innerhalb von etwa 20 Min. Als nun das Volumen der Meßvorrichtung vergrößert wurde, wurden braune Dämpfe beobachtet, die das Quecksilber der Meßvorrichtung angriffen. Wurde beim anschließenden Evakuieren die Temperatur um wenige Grad gesteigert, so wuchs die Gasabgabe erheblich an. Wie aus weiter unten stehenden Ausführungen hervorgehen wird, wurde diese Zersetzung eines nur mit N_2 in Berührung gekommenen $NaNO_3$-Pulvers durch SO_2, trotzdem SO_2 auf das Pulver über 67 Stunden einwirken konnte, nicht beobachtet, so daß die mit den vorhergehenden Gasen entstandenen chemosorbierten Verbindungen bei der Umsetzung eine Rolle gespielt zu haben scheinen. Aus den weiter unten besprochenen Messungen geht hervor, daß C_2N_2, NH_3 und SO_2 auch von einem einwandfreien, unter N_2 hergestellten $NaNO_3$-Pulver chemosorbiert werden, wobei die Chemosorption nach mehr oder weniger langer Zeit unmerklich klein wird oder sogar ganz aufhört.

Ein eigenartiges Ergebnis lieferten die Messungen mit NO, die zwischen den Versuchen mit C_2N_2 und NH_3 angestellt worden waren und nach denen NO überhaupt nicht adsorbiert wird, worauf in der Diskussion noch eingegangen wird. Wie weiter unten noch gezeigt wird, wird NO auch von einem an der Luft hergestellten $NaNO_3$-Pulver von den untersuchten Gasen am wenigsten adsorbiert. Ob ein Pulver mit einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit NO überhaupt nicht adsorbiert, müssen weitere Versuche entscheiden.

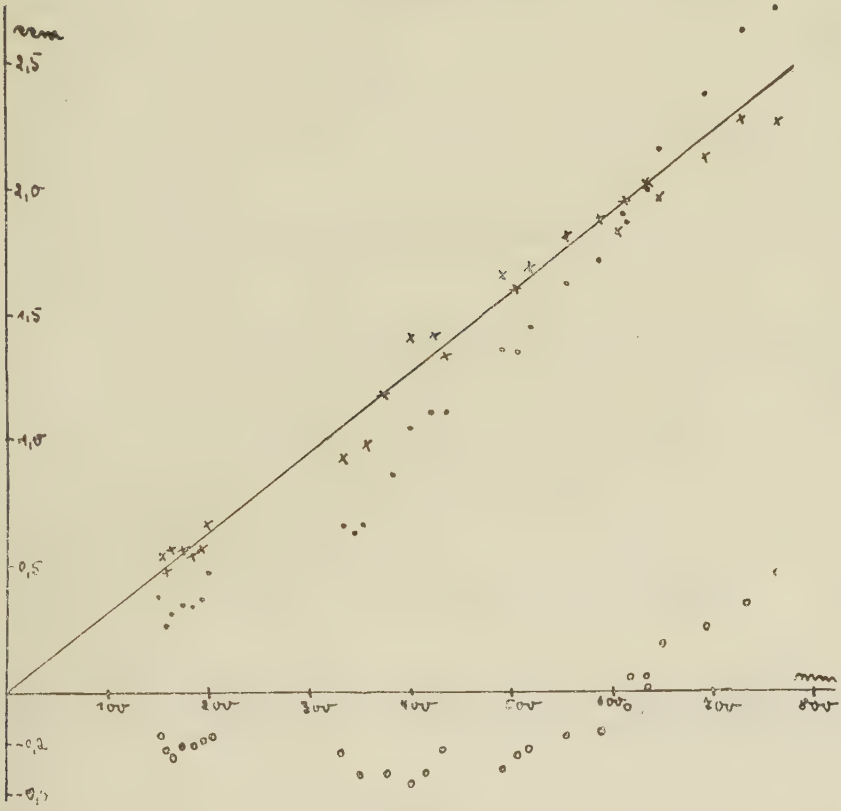
d) Schlußversuche mit C_3H_8 und N_2.

Nach tagelangem Entgasen des Pulvers wurde nachgeprüft, ob die oben beobachtete Gasabgabe infolge Zerfalls der chemosorbierten Verbindungen beim Einleiten eines rein adsorbierten Gases bei dem Adsorptionspulver, an dem sehr starke ausgeprägte Chemosorptionen stattgefunden haben, gleichfalls vorhanden ist. Ebenso wie früher folgt mit jedem neuen C_3H_8-Einleiten zum Pulver eine Gasabgabe. Als der Rückversuch bis zu einem Druck von 35 mm Hg zurückgeführt wurde, wurde außer der eingeleiteten Gasmenge noch über 1 ccm Gas abgepumpt. Anschließend wurde ein N_2-Versuch angestellt, bei dem die Gasabgabe jedoch so gering war, daß sie kaum die Meßfehler überschritt. Auf diese Beobachtung wird in der Diskussion eingegangen werden. Leider wurde ein He-Versuch nicht angestellt, da diese eigenartigen Verhältnisse erst nach dem Herauslösen des Pulvers aus dem Adsorptionsgefäß erkannt werden konnten. Um den Einwand zu prüfen, ob durch den zuletzt angestellten C_3H_8-Versuch ein weitgehender Zerfall der chemosorbierten Verbindungen stattgefunden hat und deshalb beim N_2-Versuch keine Gasabgabe mehr erfolgen konnte, wurde ein weiterer C_3H_8-Versuch angestellt, bei dem mit jedem neuen Gaseinleiten eine Gasabgabe auftritt, die jedoch wegen der Zersetzung beim vorhergehenden C_3H_8-Versuch nicht so ausgeprägt war. Weiter ist die adsorbierte Gasmenge größer als bei dem zuerst ausgeführten C_3H_8-Versuch, während beim Rückversuch der Betrag der zusätzlich abgepumpten Gasmenge kleiner ist.

§ 7. Versuchsergebnisse am Adsorptionspulver II mit den Gasen He, N_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, N_2O, C_2H_2, CO_2 und C_2H_4.

Auf Grund der Versuchsergebnisse am Pulver I wurden nur Gase ausgesucht, bei denen eine reine Adsorption festgestellt wurde, so daß das Pulver bis zum letzten Versuch seine einwandfreie Oberfläche behielt. Schon aus der Lage der 5 C_3H_8-Kurven bei 20° am Pulver I zueinander schien der Schluß berechtigt zu sein, daß mit jedem späteren Versuch die adsorbierte Menge um einen wenn auch ge-

Figur 8.

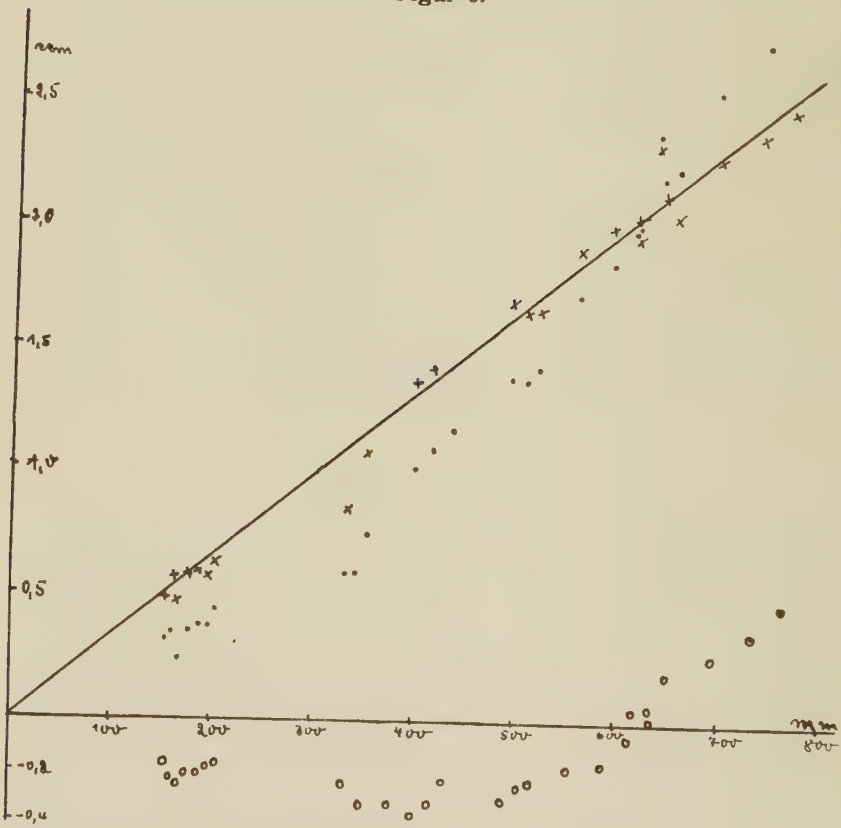


Propan - Adsorptionsisotherme bei 25° reproduziert am $NaNO_3$ - Pulver II.
● ● ● gemessene Kurven + + + korrigierte Kurven ○ ○ ○ Blindkurven

ringen Betrag abnahm. Daraus wurde auf eine Alterung der Oberfläche geschlossen. Wie in der Diskussion dargelegt wird, wird der sonderbare Verlauf der Isothermen der tiefsiedenden Gase auf eine Gasabgabe durch Zersetzung des $NaNO_3$-Pulvers, bei der sich die Oberfläche mit einer Schicht schwächer adsorbierender Produkte bedeckt, zurückgeführt. Dieser Zersetzungsvorgang scheint durch die Anwesenheit eines Fremdgases gefördert zu werden. So kann es er-

klärt werden, daß das Pulver II im Gewicht von 391,860 gr, obwohl es mit dem Pulver I gleichzeitig hergestellt wurde, ebenso stark adsorbiert, wie das Pulver I mit einem Gewicht von nur 289,224 gr. Die Meßpunkte der gemessenen Isothermen sämtlicher oben genannter Gase wurden durch die entsprechenden Meßpunkte der Blindkurven korrigiert, da die Versuchsführung bei der Aufnahme der gemessenen Adsorptionsisothermen und der Blindkurven praktisch dieselbe war. Die He-, N_2 und CH_4-Adsorptionsisothermen zeigten den schon am Pulver I gefundenen sonderbaren Kurvenverlauf. Das Korrektions-

Figur 9.



Propan - Adsorptionsisotherme bei 25° reproduziert am $NaNO_3$ - Pulver II.
● ● ● gemessene Kurven + + + korrigierte Kurven o o o Blindkurven

verfahren ist aus den in den Figuren 8 und 9 dargestellten 25°-Adsorptionsisothermen mit C_3H_8 zu ersehen. Die Meßpunkte der Blindkurven sind als Kreise, die der gemessenen Isothermen als Punkte und die der korrigierten Kurve als Kreuze eingezeichnet. Ein Vergleich der beiden Isothermen der Figuren 8 und 9 weist auf die gute Reproduzierbarkeit hin, die in sehr vielen weiteren Wiederholungskurven gefunden wurde.

Tabelle 1.

Adsorptionsisothermen mit C_3H_8 bei 10°, 15°, 20°, 25°, 30° und 35°.

10°-Versuch		15°-Versuch		20°-Versuch		25°-Versueh		30°-Versuch		35°-Versuch	
Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm
147,15	0,909	147,72	0,529	144.50	0,489	152.14	0,554	152,01	0,420	152,28	0.287
151,64	0,876	151,71	0,760	154,96	0,633	157.22	0,482	156,28	0,445	156.95	0,335
155,73	0,935	156,30	0,667	164.43	0,734	161,40	0,566	160,27	0.486	161,13	0,337
167,61	0,874	167,47	0,756	172,10	0.860	173,34	0,566	172,30	0.462	172,95	0,382
177,70	0.976	178,04	0,680	178.19	0,883	184,50	0,545	183,74	0,460	183,88	0,460
185,68	1,093	186,32	0,823	329,06	1,191	192.86	0,568	192,00	0,472	192,13	0,404
192,37	1,088	192,61	1,637	338.32	1,231	199,43	0,670	198,06	0.664	199,09	0,488
328,53	1,823	324,15	1,469	383,87	1.499	333,55	0,903	333,17	0 991	335,17	0,684
338,41	1,663	336,93	1,505	401.01	1,514	343,31	1,306	342.91	0,930	344,81	0,726
347,40	1,717	345,60	1,483	415,16	1.492	352.67	0,987	352,36	0,889	354,26	0,698
372,26	1,818	370,64	1,553	486.91	1,794	373,46	1,191	377,63	0,998	379,70	0,782
394,32	1,997	392,88	1,681	500,57	1.842	399,87	1,419	400,41	1.083	402,56	0,871
410,69	2,340	409,14	1,886	513.52	1,936	417,58	1,428	417,92	1,111	420,45	0,883
425,57	2,236	423,20	2,003	549,10	2,051	432 72	1,342	433,14	1,055	435,26	0,929
493,05	2,710	485,04	2,279	581.68	2,091	489,58	1,668	499,49	1.303	497,68	1,054
507,02	2,692	498,80	2,248	606.10	2.212	503,51	1,606	513,22	1.451	511,60	1,058
520,40	2,662	512,58	2,172	626,73	2,329	516,66	1,679	527,25	1.353	525,51	1,016
556,04	2,991	547,17	2,482	611,97	2.236	552,80	1,810	563,86	1,537	562,09	1,205
588,18	3,295	579,29	2,632	628.62	2,309	585,76	1,885	596,99	1,634	595,29	1,297
612,24	3,424	603,63	2,777	644,96	2.375	610,45	1,962	622,25	1.655	620,73	1,317
633,31	3,423	624,78	2,713	688,91	2,609	631,36	1,952	643,65	1,742	642,11	1,145
638,69	3,545	591,46	2,832	727,37	2.837	613,94	1,814	608,03	1,639	614,18	1,314
656,07	3,519	607,72	2,713	758.17	2,747	630,37	2,019	624,44	1,670	630,77	1,471
672,84	3,656	623,38	2,862			646,59	1,964	640,65	1.753	647,77	1,226
718,25	3,899	665,57	3,292			691,00	2,132	684,93	1,822	692,01	1,428
758,89	4,089	703,67	3,352			730,73	2,285	724,42	1,851	732,06	1,522
		732,90	3,391			761,00	2,263	754,27	2,025	762,37	1,612
		757,03	3,595								

Tabelle 2.

Adsorptionsisothermen mit N_2O bei 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30° und 35°.

5°-Versuch		10°-Versuch		15°-Versuch		20°-Versuch		25°-Versuch		30°-Versuch		35°-Versuch	
Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in mm	Druck in mm	Ads. Menge in mm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm
173,75	0,998	122,19	0.691	141,74	0,684	139,22	0,445	127,45	0,431	116,30	0.237	121,57	0,047
179,54	0,872	125,68	0,754	146,64	0,784	143,51	0,434	131,53	0,333	119.18	0.434	125,24	0,097
183,94	1,040	129,98	0,606	150,61	0,337	147,49	0,427	135,39	0,354	122,86	0,367	128,03	0,097
197,23	1.126	139.46	0,658	160,78	0,830	158,65	0,427	145,27	0,376	132,71	0 133	137,77	0,111
209.42	1,149	147,74	0,739	171,26	0,735	167,62	0,640	153,24	0,643	141,16	0,275	146.62	0.238
218,41	1.263	154,03	0,388	178,83	0.767	175.59	0,612	161,11	0,475	153,49	0.179	158,84	0,236
226,00	1,350	160.52	0,693	185,62	0,850	181.77	0,684	167,47	0.465	291.58	0,597	304.66	0,609
352,80	1.982	306,17	1,573	321,67	1,333	321,98	1,210	330,07	0,920	300.83	0.558	314.19	0,517
362.79	2,109	315.15	1,620	331,64	1,161	331,05	1,148	375,57	1.044	308,49	0,817	323.14	0.474
372,48	2.060	324,34	1,406	340,02	1,398	340,62	0,852	392,10	1,242	331,28	0.695	346,40	0,568
398.75	2,309	347,20	1,665	364,66	1,496	365,03	1,193	405,74	1.214	351.86	0.703	367.27	0,690
441,02	2.668	384,33	1,975	386,90	1,476	387,36	1,192	474,04	1.298	366,99	0.849	383.87	0,689
456,60	2,573	398,11	1.853	403,55	1,655	404,30	1.351	487,18	1.342	380,22	0,868	397.49	0,739
515,66	2,868	474,78	2,404	418,11	1,685	418,85	1,383	500,13	1.432	461,19	1.003	472,13	0,923
529.84	2,941	488,75	2,267	500,90	2.036	489,40	1,687	535,57	1,453	474,13	1,050	485.85	0,859
544,03	2,983	501,83	2,322	514,66	1,991	503,36	1,635	567,73	1.582	486,86	0.949	498.87	0,757
581,70	3,162	536,87	2,461	550,57	2.202	516,91	1.676	592,33	1,567	521,38	1,067	533.96	0,926
615,66	3,421	568,71	2,636	583,18	2,304	553,18	1,788	612,44	1,619	552,92	1.131	566.16	0,994
641,55	3,647	592,88	2,821	608,42	2,279	585.97	1.868	562,66	1.485	576,89	1,011	590.72	1,032
663,53	3.684	613,54	2,809	628,97	2.245	610,98	1,966	578,49	1,476	596,69	1.261	611,29	1,058
607,77	3,493	590,38	2.498	594.16	2,232	631.91	1,979	594,02	1,469	567,14	1,338	580.58	1,039
624,26	3,472	605,85	2,687	610,32	2.311	633.80	2,073	635,24	1,581	583,06	1.254	596,48	1,039
640,55	3,506	621,63	2,734	626,37	2,343	651.74	1,894	672,38	1,725	598.88	1.202	612.48	1,023
724,08	3.745	702,89	2.958	669.56	2,521	668.58	1.994	700,96	1,823	640.56	1.281	655,82	0,940
754,35	4,278	732,64	3,254	708.86	2.627	714.82	2.155	724,85	1,878	678,16	1.414	693.89	1,145
				738,48	2,731	756,37	2,330			707,21	1,396	723.61	1,115

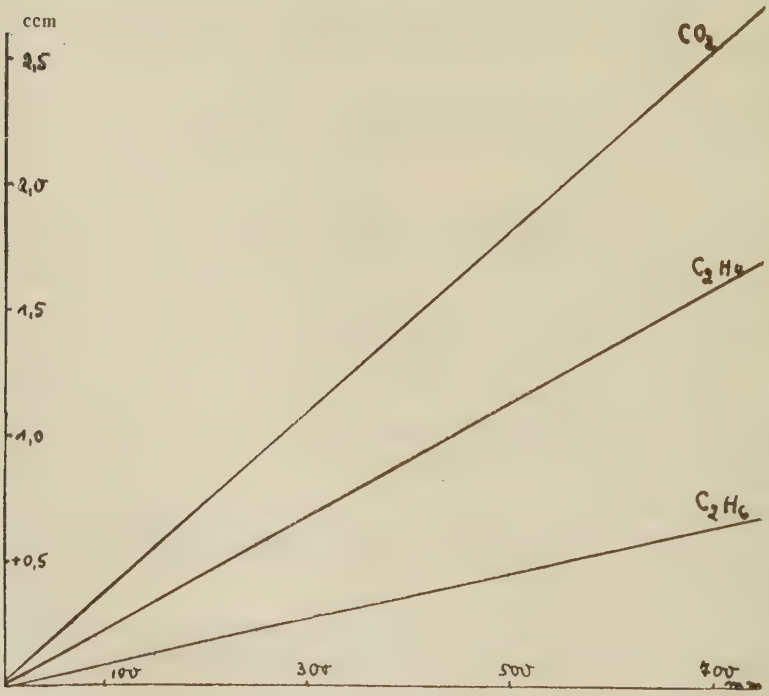
Tabelle 3.

Adsorptionsisothermen mit C_2H_2 bei 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30° und 35°.

5°-Versuch		10°-Versuch		15°-Versuch		20°-Versuch		25°-Versuch		30°-Versuch		35°-Versuch	
Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm	Druck in mm	Ads. Menge in mm	Druck in mm	Ads. Menge in mm	Druck in mm	Ads. Menge in ccm
110,80	2,271	152,74	2,309	124,88	1.780	126,76	1,627	151,15	1,856	125 95	1,070	134,99	0,920
113,90	2,219	156,83	2,318	128.37	1,801	130,75	1,577	155,23	1,559	129,03	1,193	139,06	0,897
117,50	2,311	161,62	2,414	132,16	1.820	134,64	1.511	159,51	1,668	132.71	1,227	142,84	0,942
125,90	2,397	172,81	2,579	141.94	1,861	144,20	1,614	170,96	1,777	142,46	1,216	152,78	1,078
133,39	2,507	183,29	2,696	149,91	2.041	152,77	1,783	189,48	1,856	151,81	1,195	162,71	1,079
139,08	2,574	190,97	2,815	156.39	2,174	159,65	1,804	196,64	1,865	158.17	1,375	169,57	1,232
143,88	2,630	198,25	2,764	162,28	2.182	165.53	1,898	330,66	2,680	163,95	1,333	175,93	1.177
290,65	4,346	330,73	4,063	305.11	3,445	302,05	2,937	339,93	2,727	306 40	2,307	313,10	1,860
299,24	4,299	340,61	3,977	313,49	3.504	310,93	2,911	349,39	2,725	315,35	2,219	322,25	1.869
306,93	4,465	349,49	4,120	322.26	3,588	341,91	3.140	373,98	2,908	324,22	2,194	330,99	1,904
328,71	4,637	374.45	4,245	345,10	3,623	362,44	3,305	396,58	3,038	347,09	2,339	354,55	2,051
348,70	4,691	396,51	4,427	365.65	3,845	377,99	3,422	413,51	3,205	368,08	2,529	375,92	2,145
363,49	5,029	413,39	4,767	381,61	4.001	391,34	3,491	428,24	3,224	384,10	2.560	392,52	2,193
376,57	5,865	427,56	4,709	395,17	4,009	463,69	4,081	482,00	3,498	397,42	2,690	406,53	2,254
460,30	5,499	493,65	5,144	465,99	4.499	477,25	3,928	495,85	3,439	473,23	3,016	479,18	2,569
472,69	5,697	507,32	5,242	479.35	4,410	489,70	4,080	509,09	3,542	486,47	3,045	492,21	2,710
484,98	5,436	521,00	5,164	491,72	4.381	524.48	3,987	544,54	3,702	499,49	3,130	505,83	2.631
518,75	5,735	557,14	5,389	526,23	4,743	555,17	4,286	576,69	3,825	533,62	3,446	541,51	2,700
548,92	6,179	589,68	5,559	557,26	4,880	578,89	4,386	601,29	3,885	566,43	3,270	573,42	2,858
572,41	6,273	614,64	5,689	580,69	4,051	598,82	4,248	622,20	3,909	590.52	3,351	597,58	3,006
592,19	6,297	635,60	5,749	600,74	5,136	612,87	4,703	613,94	4,199	610,71	3,479	618,15	3,049
594,59	6,227	637,99	5,600	594.45	5,166	631,11	4,280	632,16	3,934	618.68	3,517	624,22	3,046
600,58	6,504	655,37	5,876	610,62	5,234	646,46	4,715	648,39	4,184	635,59	3,523	641,51	3,095
616,26	6,483	672,04	5,939	626,48	5,337	691,10	4,861	693,29	4,196	652,50	3,496	658,01	3,114
658,63	6,787	717,75	6,295	669,86	5,557	730,46	5,106	734,42	4,181	697,37	3,741	703,74	3,211
696,39	7,096	759,69	6,413	708.76	5,968	761,46	5,084	764,59	4,473	737,85	3.838	744,48	3,441
725,47	7,163									768,90	3,890		

In Tabelle 1 sind die C_3H_8, in Tabelle 2 die N_2O und in Tabelle 3 die C_2H_2-Temperaturkurven wiedergegeben. Während die C_3H_8 und N_2O-Adsorptionsisothermen innerhalb der Versuchsfehler geradlinigen Verlauf besitzen, zeigen die C_2H_2-Adsorptionsisothermen den bekannten gegen die Druckachse konkaven Verlauf, der jedoch schon in den unkorrigierten Isothermen vorhanden war. Da die Adsorptionsmessungen mit C_2H_6, CO_2 und C_2H_4 am Pulver I zwar eine reine Adsorption ergaben, jedoch an einer infolge der Chemosorption mit CH_3Cl verunreinigten Oberfläche des Pulvers II wiederholt. (Fig. 10). An beiden Pulvern haben die Adsorptionsisothermen innerhalb der Meßgenauigkeit den geradlinigen Verlauf. Bei der Aufnahme der Adsorptionsmessungen am Pulver II wurden bei sämtlichen Gasen Messungen in dem Druckbereich 0—30 mm Hg angestellt, um den Anfangsverlauf der Adsorptionsisothermen festzulegen. Wegen der geringen Adsorption bei diesen Drucken lassen sich durch die Meßpunkte die Adsorptionsisothermen mit einer genügend großen Meßgenauigkeit nicht legen.

Figur 10.



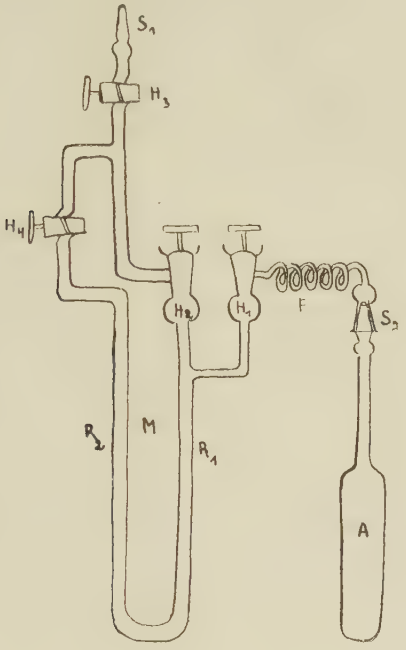
C_2H_6, CO_2- und C_2H_4-Adsorptionsversuch bei 20^0 am $NaNO_3$-Pulver II.

§ 8. Ergänzende Adsorptionsmessungen am $NaNO_3$ und NaCl.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß Aenderungen der Oberflächenbeschaffenheit auf die Adsorption besitzen und wie man sich das Zustandekommen der Chemosorption vorstellen kann, wurden mit

der in Figur 11 gezeichneten Apparatur ergänzende Adsorptionsmessungen an $NaNO_3$- und NaCl-Pulvern ausgeführt.

Figur 11.



Das Adsorptionsgefäß A ist über den Schliff S_2, die Glasfeder F und den Leyboldhahn H_1 mit dem Schenkel R_1 des Manometers M, der über die Hähne H_2 und H_3 und den Schliff S_1 evakuiert oder mit Gas gefüllt werden kann, verbunden, während der zweite Schenkel R_2 über die Hähne H_4, H_3 und den Schliff S_1 gleichfalls evakuiert werden kann, so daß die Druckablesungen gegen einen luftleeren Raum vorgenommen werden können. Die Apparatur, dessen Manometer zwecks besserer Handhabung nur Drucke bis 400 mm Hg abzulesen gestattet, ist zweckmäßig aufmontiert, wobei das Adsorptionsgefäß infolge einer praktischen Haltevorrichtung ausgeheizt werden kann, und wird zwecks guter Temperaturkonstanz in den von F. Durau und V. Schratz [22]) beschriebenen Thermostaten gestellt, aus dem die Hähne H_3 und H_4 herausragen. Der Hahn H_3 ist wegen der wochenlang dauernden Versuche zur größeren Sicherheit angebracht damit die Hähne H_2 und H_4 in sich dicht bleiben. Zwecks einwandfreier Druckablesung empfiehlt es sich, an den nach unten verlängerten Schenkel R_2 die am abgekürzten McLeod verwandten Quecksilberbehälter anzuschmelzen, sodaß Volumenänderungen im Schenkel R_1 vorgenommen werden können. Nach Evakuieren der gesamten Apparatur und Schließen der Hähne H_1 und H_4 wird Stickstoff von geeignetem

[22]) F. Durau u. V. Schratz, Z. f. phys. Chem. A. 159. 115. 1932.

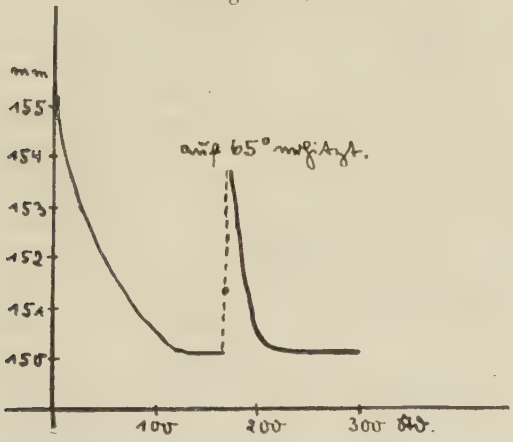
Druck als Eichgas eingeleitet und nach Schließen des Hahnes H_2 und Oeffnen des Hahnes H_1 zum Adsorptionspulver gelassen. Nachdem der augenblicklich sich einstellende Gleichgewichtsdruck innerhalb eines größeren Zeitraumes wiederholt abgelesen wurde um ihn auf Konstanz zu prüfen, wurde nach Evakuieren der Apparatur und des Pulvers das zu untersuchende Gas in genau derselben Menge wie beim N_2-Versuch eingeleitet und nach dem Hineinlassen zu dem Adsorbens Gleichgewichtsdruckmessungen in Abhängigkeit von der Zeit ausgeführt. Führt man derartige Messungen vor den eigentlichen Adsorptionsversuchen aus und stellt so fest, ob eine reine Adsorption oder Chemosorption vorhanden ist, so läßt sich vermeiden, daß das Adsorbens seine einwandfreie Oberflächenbeschaffenheit verliert.

Während sich das Adsorptionsgleichgewicht bei den Pulvern I und II augenblicklich einstellte, nahm an einem der Luft ausgesetzten $NaNO_3$-Pulver, an dem sich Wasserdampf niederschlagen konnte, der etwa 20 Min. nach dem Einleiten ins Adsorptionsgefäß gemessene Druck von 178,9 mm Hg innerhalb von 20 Stunden um 0,6 mm Hg und nach weiteren 16 Stunden um 0,2 mm Hg ab. Dagegen wurde an einem unter N_2-hergestellten und ins Adsorptionsgefäß eingefüllten Pulver sofortige Konstanz in 2 Versuchen, die in gleicher Weise ausgeführt wurden, gefunden. Weiter verringerte beim CO-Versuch der ebenso große CO-Druck innerhalb von 240 Stunden seinen Wert um 1,4 mm Hg im Gegensatz zu den Beobachtungen am Pulver I und blieb dann im Verlauf von weiteren 48 Stunden konstant. Eine Erklärung für dieses eigenartige Verhalten kann nicht gegeben werden. Man kann den Schluß ziehen, daß ein an der Luft hergestelltes $NaNO_3$-Pulver für Adsorptionsmessungen ungeeignet ist. Beim CO_2 und NO wurden die kurz nach dem Einleiten gemessenen Gleichgewichtsdrucke nach 24, bzw. 48 Stunden wiedergemessen. Interessant ist die Tatsache, daß beim NO-Versuch der Gleichgewichtsdruck den größten Wert besaß, trotzdem bei den Versuchen mit diesen 4 Gasen immer die gleiche Gasmenge eingeleitet wurde. Auf diese Beobachtung wird in der Diskussion eingegangen werden. An demselben der Luft ausgesetzten Pulver stellte sich beim C_2N_2 der Gleichgewichtsdruck erst nach 1600 Stunden ein, wobei die Druckabnahme 10,8 mm Hg betrug und blieb dann weitere 140 Stunden konstant. Als dann das Pulver 15 Min. lang auf eine Temperatur von 70° erwärmt und anschließend nach dem Abkühlen in den Thermostaten von 20° gebracht wurde, wurde zuerst ein um 22 mm größerer Druck beobachtet, der dann allmählich um 0,6 mm kleiner wurde und konstant blieb, so daß er den vor dem Erwärmen beobachteten kleineren Druckwert nicht mehr erreichte. Dieser größere Druck scheint durch den Zerfall von chemosorbierten Verbindungen bedingt zu sein, da er an einem ebenso ausgeführten Versuch an einem einwandfreien Pulver nicht festzustellen war, wie es aus Figur 12 ersichtlich ist.

An zwei einwandfreien Pulvern wurde beim N_2 selbst nach 120, bzw. 115 Std. dieselben Gleichgewichtsdrucke wie zu Anfang gemessen. Der an dem einen von beiden Pulvern angestellte und in Figur 12 gezeichnete C_2N_2-Versuch ergab eine etwa 120 Std. dauernde Chemosorption, worauf der Gleichgewichtsdruck weitere 100 Std. lang als konstant festgestellt wurde. Als dann das $NaNO_3$-Pulver auf 65° C erwärmt und anschließend die Apparatur in den Thermostaten von

20^0 gestellt wurde, konnte ein höherer Druck als vor dem Erwärmen beobachtet werden, der jedoch innerhalb von 24 Std. auf den vor dem Erhitzen gefundenen Wert zurückging. Vergleicht man die Beobachtungen des C_2N_2-Versuches an diesem einwandfreien Pulver mit dem oben beschriebenen nicht einwandfreien Pulver, so wird die Bedeutung einer sauberen Oberflächenbeschaffenheit für Untersuchungen von Fragen der Gasbindung ersichtlich. Beide Versuche, sowohl

Figur 12.



C_2N_2-Adsorptionsversuch bei 20^0 am $NaNO_3$.

am einwandfreien als auch am nicht einwandfreien Pulver stützen eine in der Diskussion aufgestellte Arbeitshypothese über das Zustandekommen der Chemosorption. An dem zweiten einwandfreien Pulver wurde mit NH_3 eine etwa 47 Std. dauernde Chemosorption beobachtet, worauf in den weiteren 200 Std. stets derselbe Druckwert festgestellt wurde. An diesem mit chemosorbierten Verbindungen bedeckten Pulver war die Chemosorption mit SO_2 nach 26 Std. beendet, im Gegensatz zu den Messungen am Pulver I, die schließlich zu einer Umsetzung führten. Diese Umsetzung, bei der sicherlich die vorher stattgefundenen Chemosorptionen eine Rolle zu spielen scheinen, wurden hier nicht beobachtet, trotzdem das Pulver viel länger mit dem SO_2 in Berührung gestanden hatte.

An einem unter N_2 hergestellten und eingefüllten NaCl-Pulver [23]) wurde nach einem N_2-Versuch, bei dem sich der Gleichgewichtsdruck sofort einstellte, ein NH_3-Versuch angestellt. Selbst nach 240 Std. wurde derselbe Gleichgewichtsdruck wie sofort nach dem Einleiten gemessen, wobei die Adsorption von NH_3 gegenüber dem N_2-Versuch gut ausgeprägt war. Wurde nach einem Erhitzen des NaCl-Pulvers in Gegenwart des NH_3 und nach dem Erkalten die Druckmessung bei 20^0

[23]) A. Horn. Dissertation Münster.

vorgenommen, so wurde derselbe Gleichgewichtsdruck wie vor dem Erwärmen gemessen. Wie schon zu Anfang dieser Abhandlung betont wurde, steht die Feststellung der reinen Adsorption dieser Untersuchung in Widerspruch mit den Messungen von Herbert [24]). An einem ebenfalls unter N_2 hergestellten NaCl-Pulver wurde die meßbare reine Adsorption [25]) von C_2N_2 und die Chemosorption [26]) von SO_2, die 75 Std. lang vor sich ging, worauf in weiteren 41 Std. keine weitere Druckänderung mehr festgestellt wurde, beobachtet und bestätigt. Aus den in diesem Abschnitt wiedergegebenen ergänzenden Messungen und Ausführungen folgt einwandfrei, daß man bei der Herstellung eines Adsorbens auf eine einwandfreie Oberflächenbeschaffenheit die größte Sorgfalt legen muß.

§ 9. Adsorptionswärmen.

Um die zu gleichen adsorbierten Gasmengen der Temperaturkurven gehörenden Drucke für die Berechnung [26]) der Adsorptionswärmen möglichst genau abzulesen, wurden bei der graphischen Darstellung der Adsorptionsisothermen des Pulvers II der Druck von 1 mm Hg als 1 mm und die adsorbierte Menge von 1 ccm als 100 mm dargestellt. Schon geringe Veränderungen im Verlauf der Adsorptionsisothermen führen zu sich beträchtlich voneinander unterscheidenden Werten der Adsorptionswärmen. Die Mittelwerte für die Adsorptionswärmen sind für C_3H_8 5800 cal/Mol, für CH_3Cl 6500 cal/Mol, für N_2O 7100 cal/Mol und für C_2H_2 7200 cal/Mol. Aussagen, in welcher Weise die Adsorptionswärmen von der adsorbierten Menge der Temperatur und dem Vorgang der Chemosorption abhängig sind, lassen sich aus den Tabellen nicht machen. Bei dem chemosorbierten Gas CH_3Cl und bei N_2O und C_2H_2, wobei bei den beiden letzten Gasen die Adsorption stärker ausgeprägt ist als sie dem Siedepunkt nach zu erwarten ist, scheinen die Adsorptionswärmen die Verdampfungswärmen der Gase erheblich zu überschreiten.

§ 10. Diskussion.

Der eigenartige Verlauf der Adsorptionsisothermen der Gase He, Ar, N_2 und CH_4 — für He in Fig. 1 dargestellt — kann nicht durch Meßfehler verursacht sein. So ist der benutzte Wert des spez. Gewichtes als richtig anzusehen. Statt des Wertes 2,2594 müßte das spez. Gewicht 2,2432 betragen, damit die adsorbierte He-Menge bei einem Druck von 760 mm Hg Null beträgt. Auf Grund der auf Seite 12 angegebenen Zahlenwerte kann es sich höchstens um einen Fehler in der 4. Dezimalstelle handeln. Ein nach einer anderen Methode [27]) hergestelltes $NaNO_3$-Pulver hatte ein spezifisches Gewicht von 2,2610, mit dem die Adsorptionskurven der oben genannten Gase noch tiefer unter der Druckachse liegen würden. Für die Realität der Abweichung spricht die Meßgenauigkeit und die Tatsache, daß der negative Verlauf der Isothermen dieser Gase bei zwei Pulvern gefunden wurde. Man kann eine Reihe von Beobachtungen anführen, daß die Gasabgabe durch Zersetzung des Salzes, die nach Beobachtungen von F. Durau und A. Horn schon bei Zimmertemperatur vor sich geht [28]), verursacht

[24]) J. B. M. Herbert, loc. cit.
[25]) F. Durau, Ann. d. Phys, loc. cit.
[26]) F. Durau u. V. Schratz, loc. cit.
[27]) F. Durau u. A. Horn, Naturw. 21, 528, 1933.
[28]) A. Horn, Dissertation Münster.

wird. Man kann annehmen, daß die Zersetzung des Natriumnitrats an der Oberfläche durch die Stöße der eingeleiteten Gasatome bzw. -moleküle verstärkt wird und erwarten, daß jede spätere Messung der Isothermen infolge Verarmung an zersetzlichen Molekülen einen höheren Verlauf angibt. Die He-Kurve II der Figur 3, die nach den C_3H_8-Kurven, während deren Aufnahme ein Teil der an der Oberfläche befindlichen Moleküle zerfallen konnte, ausgeführt wurde, bestätigt diese Erwartung, obgleich infolge einer Alterung der Oberfläche (vergl. S. 12) ein tieferer Verlauf sich ergeben müßte. Damit steht auch in Einklang, daß die He-Kurve III der Figur 3 wieder tiefer verläuft, da vor ihrer Aufnahme die CH_3Cl-Versuche gemacht wurden, bei denen sich die Oberfläche des $NaNO_3$-Pulvers mit chemosorbierten Verbindungen bedeckt hat, die durch die He-Atome wieder zum Zerfall gebracht wurden. Trotzdem beim CH_3Cl eine Chemosorption zwischen diesem Gase und dem $NaNO_3$ beobachtet wird, verläuft schon die Rückkurve der ersten Isotherme bei geringen Drucken unterhalb der Druckachse, obwohl aus der tieferen Lage der 2. Isotherme folgt, daß sich stabile chemosorbierte Verbindungen ausgebildet haben. Da ein Zerfall von CH_3Cl unwahrscheinlich ist, liegt es nahe, diese zusätzliche Gasabgabe auf einen Zerfall der an der Oberfläche befindlichen $NaNO_3$-Moleküle zurückzuführen. Daß derartige Zersetzungsvorgänge möglich sind, zeigt der in Figur 5 dargestellte und die auf S. 18 erwähnten C_3H_8-Versuche. Jedoch sieht es so aus, als ob die Gasabgabe durch Stoßwirkungen allein nicht erklärt werden kann. Dafür spricht ein zwischen den auf S. 18 erwähnten C_3H_8-Versuchen ausgeführter N_2-Versuch, bei dem keine merkliche Gasabgabe beobachtet wurde, trotzdem der darauf angestellte C_3H_8-Versuch eine bedeutende zusätzliche Gasmenge frei machte. Noch ausgeprägter war diese Beobachtung bei den O_2 und NO-Versuchen, die keine Gase loslösten und auch nicht adsorbiert wurden. Es scheint so, als ob Gase, die bei der Zersetzung entstehen können, nicht adsorbiert werden. Dagegen wird N_2O sehr stark gebunden. Für diese eigenartigen Ergebnisse kann eine einwandfreie Erklärung nicht gegeben werden, da infolge der Art der Ausführung der Messungen (vergl. S. 12) diese Erkenntnisse erst nach dem Herauslösen des Adsorbens am Schluß der Arbeit gewonnen wurden, so daß eine experimentelle systematische Erklärung nicht mehr möglich war. Die Beobachtungen weisen darauf hin, welche komplizierten Vorgänge sich an einer Oberfläche abspielen können und wie sorgfältig Adsorbentien auszuwählen sind, wobei noch weiter die Herstellung einer einwandfreien Oberflächenbeschaffenheit hinzukommt. Aehnliche Verhältnisse haben wir beim Glas, wo die dauernde Gasabgabe, die ebenso wie beim $NaNO_3$ durch Temperaturerhöhung verstärkt wird, durch Zersetzung des Glases verursacht wird und die solange dauert, bis sich an der Oberfläche eine Schicht nichtflüchtiger Zersetzungsstoffe gebildet hat. Wegen seiner Zersetzlichkeit ist Glas daher kein geeignetes Adsorbens für Adsorptionsmessungen. Die Befürchtung, daß Kohle infolge seiner sicher vorhandenen chemosorbierten Verbindungen gleichfalls für wissenschaftliche Adsorptionsmessungen kein ideales Adsorbens ist, ist nicht von der Hand zu weisen.

In der Zusammenfassung (S. 31) ist angeführt, welche Gase rein adsorbiert und welche chemosorbiert wurden, während selbst beim Wasserstoff keine Absorption gemessen werden konnte. Die von A. T.

de Saussure[29]) angegebene Regel, daß die bei einem bestimmten Druck absorbierte Menge umso größer ist, je höher der Siedepunkt liegt, ist hier nicht gültig, da CO_2, C_2H_4, N_2 und C_2H_2 — bei den letzten beiden Gasen kommt der spezifische Charakter der Adsorption stark zur Geltung — sehr viel stärker gebunden werden als ihrem Siedepunkt entspricht. Von den rein adsorbierten Gasen ist C_2H_2 das einzige Gas, dessen Adsorptionsisotherme einen Verlauf annimmt, wie er bei der Adsorption an Kohle bekannt ist. Der bei den tiefsiedenden Gasen eigenartige Verlauf wird durch die Zersetzlichkeit bedingt. Die O. Schmidt Formel[30]) und ebenso die Formel von E. Hückel[31]) konnten nicht bestätigt werden, trotzdem die von der letzten Formel verlangte Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Dichte vorlag. Wegen der Zersetzlichkeit des $NaNO_3$ soll darauf nicht weiter eingegangen werden, zumal inzwischen ausgedehnte Versuche bei tiefen Temperaturen unternommen worden sind. Das vorliegende Versuchsmaterial ist zu gering, um die Frage nach dem Zustandekommen der Chemosorption bei Salzen zu behandeln. Als Richtschnur für weitere Untersuchungen ist die Arbeitshypothese aufgestellt worden, daß bei der Chemosorption von Gasen an Salzen ähnliche Verbindungen entstehen, wie sie in den Komplexverbindungen vorliegen. Diese Arbeitshypothese stützt sich vor allem auf den in Figur 12 gezeichneten Versuch mit C_2N_2. Beim Erwärmen des Adsorbens auf 65° C zerfielen die chemosorbierten Verbindungen, bildeten sich jedoch bei 20° wieder aus, so daß der vor dem Erwärmen abgelesene Gleichgewichtsdruck sich wieder einstellte. Ob die Ausbildung derartiger Komplexverbindungen zwischen NaCl und C_2N_2 bzw. NH_3, die bei Zimmertemperatur in nicht meßbarem Betrage vorhanden sind, bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist, wird durch Versuch nachgeprüft werden.

§ 11. Zusammenfassung.

1. Die Lösung des als Adsorbens benutzten $NaNO_3$ wurde wiederholt filtriert, umkristallisiert und im Vakuum eingedampft. Anschließend wurde das eingedampfte Salz in derselben Apparatur im Hochvakuum geschmolzen, ohne daß das Salz zwischen Eindampfen und Schmelzen mit der Luft in Berührung gekommen war. Das nochmals im Hochvakuum geschmolzene Salz wurde unter Stickstoff gepulvert und das Pulver unter diesem Gase ins Adsorptionsgefäß gebracht. Bei den Adsorptionsmessungen in dem Temperaturbereich von 5°-35° C befand sich die Versuchsapparatur vollständig in einem Thermostaten. Die gemessenen Adsorptionsisothermen wurden durch Blindkurven korrigiert.

2. Auf Grund der an zwei $NaNO_3$-Pulvern ausgeführten Adsorptionsmessungen werden die Gase He, Ar, H_2, N_2. N_2O, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, und C_2H_2 rein adsorbiert. Während beim O_2 und NO innerhalb der Versuchsfehler keine Adsorption gefunden wird, was mit der Zersetzlichkeit des $NaNO_3$ im Zusammenhang zu stehen

[29]) A. T. de Saussure. Gilbert's Ann. d. Phys. 47. 113. 1814.
[30]) O. Schmidt. Z. f. Phys. Chem. 133. 263. 1928.
[31]) E. Hückel. Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig.

scheint, ist sie bei N_2O, CO_2, C_2H_4 und C_2H_2 stark ausgeprägt, so daß auf einen spezifischen Charakter der Adsorption bei diesen Gasen geschlossen werden kann.

3. Aus dem Verlauf der Rückkurven, der langsamen Einstellung des Gleichgewichtdruckes, der Gasabgabe beim Entgasen nach Aufnahme eines Versuches und vor allem aus der tieferen Lage der wiederholten Adsorptionsisothermen, wird bei den Gasen NH_3, C_2N_2, SO_2 und CH_3Cl auf eine Chemosorption geschlossen. Es wird die Arbeitshypothese aufgestellt, daß das Zustandekommen der Chemosorption auf die Bildung einer Art von Komplexverbindungen zurückzuführen ist. Eine Absorption scheint bei keinem Gase vorzuliegen.

4. Trotzdem für die Prüfung nur rein adsorbierte Gase verwandt wurden, konnten die Regel von de Saussure, die O. Schmidt'sche Formel und die Hückel'sche Gleichung nicht bestätigt werden. In Betracht zu ziehen ist, daß $NaNO_3$ infolge seiner Zersetzlichkeit, die den eigenartigen Verlauf der Adsorptionsisothermen der tiefsiedenden Gase anscheinend bedingt, kein geeignetes Adsorbens ist, um Fragen der reinen Adsorption zu untersuchen. Die Messungen legen dar, mit welcher Sorgfalt Adsorbentien auszusuchen sind und vor allem mit welcher Vorsicht Oberflächen von einwandfreier Beschaffenheit hergestellt werden müssen. Aehnliche Verhältnisse wie beim $NaNO_3$ in Bezug auf die Untersuchung von Fragen der Adsorption liegen beim Glas wegen seiner Zersetzlichkeit und bei Kohle wegen der Existenz chemosorbierter Verbindungen auf der Oberfläche vor.

5. Es werden die Adsorptionswärmen von C_3H_8, CH_3Cl, N_2O und C_2H_2 berechnet und mit den Verdampfungswärmen dieser Gase verglichen.

6. An einem im Vakuum eingedampften, im Hochvakuum geschmolzenen und unter Stickstoff hergestellten und umgefüllten NaCl-Pulver wird beim NH_3 eine reine Adsorption gefunden, im Gegensatz zu den Messungen von J. B. M. Herbert, während SO_2 vom NaCl schwach chemosorbiert wird.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster vom W.S. 1930/31 bis zum W.S. 1932/33 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. F. Durau, auf dessen Anregung die Arbeit unternommen wurde, für die wohlwollende Unterstützung und rege Teilnahme an meiner Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Für die Bereitstellung von Mitteln, mit denen diese Untersuchung ausgeführt worden ist, möchte ich der Helmholtz-Gesellschaft meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danke ich für das geliehene Quecksilber. Weiter bin ich Herrn Dr. Pollitzer, Chefchemiker der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, für die Ueberlassung der Edelgase zu größtem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Hans Berthold Scharwächter, evangelischer Konfession, wurde am 27. Mai 1910 zu Wuppertal-Elberfeld geboren. Nach der Einberufung meines Vaters zum Kriegsdienst im Jahre 1914 kam ich nach Münster zu meinen Großeltern. Dort ging ich von 1916—1919 zur evangel. Vorschule. Für die höhere Schule reif, kam ich Ostern 1919 zu meinen Eltern nach Elberfeld zurück und besuchte zunächst für ein halbes Jahr die Oberrealschule Nord zu Elberfeld, um dann durch berufliche Uebersiedlung meines Vaters nach Münster in Westf. bis zur Reifeprüfung der Konrad Schlaun-Oberrealschule zu Münster anzugehören. Die Reifeprüfung bestand ich Ostern 1929.

An der Universität Münster studierte ich ab S.S. 1929 Physik, Mathematik, Musik, Leibesübungen und körperliche Erziehung und Philosophie, konzentrierte mich dann aber in den letzten Jahren ganz auf Physik und Mathematik. An meiner Dissertation arbeitete ich vom W.S. 1930/31 bis zum W.S. 1932/33. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 3. November 1933.

Hans Berthold Scharwächter.